

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10237600
PUBLICATION DATE : 08-09-98

APPLICATION DATE : 27-02-97
APPLICATION NUMBER : 09043874

APPLICANT : SUMITOMO METAL IND LTD;

INVENTOR : TARUYA YOSHIO;

INT.CL. : C22C 38/00 C22C 38/58

TITLE : FERRITIC HEAT RESISTANT STEEL EXCELLENT IN HIGH TEMPERATURE WELD CRACKING RESISTANCE AND TOUGHNESS IN HEAT-AFFECTED ZONE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a ferritic heat resistant steel excellent in high temp. weld cracking resistance in the weld zone and toughness in the heat-affected zone even if welding pre-heating treatment and welding post-heating treatment are not executed and having good creep rupture strength, oxidation resistance and corrosion resistance.

SOLUTION: This steel has a compsn. contg., by weight, 0.005 to 0.035% C, 0.01 to 0.8% Si, $\leq 2\%$ Mn, $\leq 0.05\%$ P, $\leq 0.01\%$ S, 8 to 13% Cr, 0.1 to 2% Ni, 0.01 to 0.2% Nb, 0.05 to 0.3% V, 0.1 to 3% Cu, 0.001 to 0.01% B, 0.003 to 0.2% Al, 0.005 to 0.05% N, one or more kinds of W and Mo by 0.5 to 2.5% in total, one or more kinds among Ca, Y, Hf, La and Ce by 0.5 to 0.15% in total and one or more kinds of Ti and Zr by 0 to 0.2% in total, in which $C\% + 0.5 \times N\%$ is also regulated to $\leq 0.045\%$, and the balance substantial Fe with inevitable impurities.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-237600

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 2 C 38/00
38/58

識別記号

3 0 2

F I

C 2 2 C 38/00
38/58

3 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平9-43874

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月27日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 西山 佳孝

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72) 発明者 椿谷 芳男

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 森 道雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐高温溶接割れ性および溶接熱影響部の靱性に優れるフェライト系耐熱鋼

(57) 【要約】

【課題】 溶接予熱処理と溶接後熱処理を施さなくとも溶接部の耐高温溶接割れ性と溶接熱影響部の靱性に優れ、かつ良好なクリープ破断強度、耐酸化性および耐食性を備えるフェライト系耐熱鋼を提供すること。

【解決手段】 重量%で、C:0.005~0.035%、Si:0.01~0.8%、Mn:2%以下、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Cr:8~13%、Ni:0.1~2%、Nb:0.01~0.2%、V:0.05~0.3%、Cu:0.1~3%、B:0.001~0.01%、Al:0.003~0.2%、N:0.005~0.05%、WおよびMoのうちの1種以上を合計で0.5~2.5、Ca、Y、Hf、LaおよびCeのうちの1種以上を合計で0.005~0.15%、TiおよびZrのうちの1種以上を合計で0~0.2%含有し、かつC%+0.5×N%が0.045%以下で、残部が実質的にFeおよび不可避免的不純物からなる耐高温溶接割れ性および溶接熱影響部の靱性に優れるフェライト系耐熱鋼。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、C：0.005～0.035%、Si：0.01～0.8%、Mn：2%以下、P：0.05%以下、S：0.01%以下、Cr：8～13%、Ni：0.1～2%、Nb：0.01～0.2%、V：0.05～0.3%、Cu：0.1～3%、B：0.001～0.01%、Al：0.003～0.2%、N：0.005～0.05%、WおよびMoのうちの1種以上を合計で0.5～2.5、Ca、Y、Hf、LaおよびCeのうちの1種以上を合計で0.005～0.15%、TiおよびZrのうちの1種以上を合計で0～0.2%含有し、かつC%+0.5×N%が0.045%以下で、残部が実質的にFeおよび不可避免の不純物からなることを特徴とする耐高温溶接割れ性および溶接熱影響部の靱性に優れたフェライト系耐熱鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フェライト系耐熱鋼に係わり、特に溶接前後の熱処理を省略しても耐高温溶接割れ性と溶接熱影響部の靱性に優れ、かつ良好なクリープ破断強度および優れた耐酸化性と耐食性を備えるフェライト系耐熱鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、SUS304鋼などのオーステナイト系ステンレス鋼が火力発電および原子力発電などのエネルギープラントならびに化学プラントなどのダクトや脱硝設備の排ガス出側設備の素材として使用されている。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼は熱膨張係数が大きく、高温で使用する際に変形する恐れがあるので、オーステナイト系ステンレス鋼に比べて熱膨張係数の小さいフェライト系耐熱鋼への代替が図られつつある。

【0003】排ガス出側設備用の素材には、650℃を超える温度において、ボイラ管に求められるクリープ破断強度程ではないが、ある程度高いクリープ破断強度を備えていることが要求される。650℃を超える温度での使用環境下で、優れた耐酸化性と耐食性を備えている素材であることも要求される。さらに、排ガス出側設備は構造が複雑で大きく、溶接後に熱処理を施すことが事実上不可能であるため、溶接後熱処理が省略できる素材であることも要求される。

【0004】高温高压の条件の下で使用されているフェライト系耐熱鋼として、例えば特公昭56-34628号公報、同57-36341号公報および特公平3-654289号公報に、耐酸化性および耐食性に優れた9～12重量%（以下、化学組成の%表示は重量%を意味している。）Cr含有する鋼にMoやWなどを添加して固溶強化によりクリープ破断強度を向上させた鋼が開示されている。しかし、これら9～12%Cr含有鋼は、優れたクリープ破断強度を備えるものの、溶接ままでは

溶接熱影響部の靱性に乏しく、溶接後熱処理が必須であるという欠点がある。溶接熱影響部の靱性を向上したフェライト系耐熱鋼として、特開平2-232345号公報、同2-294452号公報および同3-97832号公報に、Cuを添加することによって靱性を改善した鋼が開示されている。特公平3-75622号公報、特開平2-310340号公報、同3-53047号公報および同4-371551号公報には、Coを添加することにより析出物の安定化を図り、靱性を改善した鋼が開示されている。しかし、これらの改良鋼であっても、溶接後熱処理を省略したならば十分な溶接熱影響部の靱性が得られないという欠点がある。

【0005】ボイラ管などで適用されているフェライト系耐熱鋼として、2.25Cr-1Mo鋼がある。2.25Cr-1Mo鋼は、溶接前後の熱処理を省略しても優れた耐高温割れ性と溶接熱影響部の靱性を備える材料である。しかし、この鋼は、排ガス出側設備の素材として求められる耐酸化性および耐食性を持っていない。

【0006】一方、耐高温割れ性と溶接熱影響部の靱性に優れたフェライト系ステンレス鋼としてSUS405鋼、特公昭51-13463号公報および同61-23259号公報などに示されるステンレス鋼がある。しかし、これらのステンレス鋼はいずれも排ガス出側設備の素材として求められるクリープ破断強度を備えていない。

【0007】このように、従来のフェライト系耐熱鋼およびステンレス鋼は、①650℃まで耐酸化性と耐食性に優れること、②650℃までクリープ破断強度が高いこと、③溶接前後の熱処理を省略しても十分な耐高温溶接割れ性と溶接熱影響部の靱性を備えること、の3つの条件を同時に満足するような性能を持っていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、溶接前後の熱処理を省略しても2.25Cr-1Mo鋼と同等以上の耐高温溶接割れ性と溶接熱影響部の靱性を備え、2.25Cr-1Mo鋼を凌ぐ650℃までクリープ破断強度を備え、さらに9～12%Cr含有鋼と同等の650℃まで耐酸化性と耐食性を備えるフェライト系耐熱鋼を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、次の耐高温溶接割れ性および溶接熱影響部の靱性に優れたフェライト系耐熱鋼にある。

【0010】『重量%で、C：0.005～0.035%、Si：0.01～0.8%、Mn：2%以下、P：0.05%以下、S：0.01%以下、Cr：8～13%、Ni：0.1～2%、Nb：0.01～0.2%、V：0.05～0.3%、Cu：0.1～3%、B：0.001～0.01%、Al：0.003～0.2%、N：0.005～0.05%、WおよびMoのうちの

の1種以上を合計で0.5～2.5、Ca、Y、Hf、LaおよびCeのうちの1種以上を合計で0.005～0.15%、TiおよびZrのうちの1種以上を合計で0～0.2%含有し、かつC%+0.5×N%が0.045%以下で、残部が実質的にFeおよび不可避的不純物からなる耐高温溶接割れ性および溶接熱影響部の靱性に優れたフェライト系耐熱鋼。』

本発明者らは、上記課題を解決することを目的として、化学組成を変化させたフェライト系耐熱鋼について調査した結果、以下の知見を得て本発明を完成させた。

【0011】本発明者らは、従来のフェライト系耐熱鋼に溶接前後の熱処理、すなわち溶接予熱処理と溶接後熱処理を施す必要性の判断基準について検討した。その結果、溶接予熱処理は水素起因の高温溶接割れを防ぎ、溶接後熱処理は溶接熱影響部の靱性の低下を防ぐために行われるが、これらの熱処理が必要であるか否かは、焼入れまたは焼ならし後に溶接を実施した場合のフェライト系耐熱鋼の溶接熱影響部の最高硬さによって判断できることを見出した。通常、溶接熱影響部の中で最も硬くなる部分は、溶接金属に最も近い粗粒域と呼ばれる部分である。なお、本発明でいう高温溶接割れとは、高温（固液共存領域）で溶接金属部または溶接熱影響部に水素起因により発生する鋭い切欠き状の割れを意味している。

【0012】溶接予熱処理と溶接後熱処理（以下、両者を併せて、溶接前後の熱処理ともいう。）を施さずに溶接した2.25Cr-1Mo鋼の溶接熱影響部の最高硬さが、ビッカース硬度Hv（1kgf荷重）で330～350程度であるのに対し、9～12%程度のCrを含有するフェライト系耐熱鋼のそれは、400～450と高い。9～12%程度のCrを含有するフェライト系耐熱鋼の溶接熱影響部の最高硬さが高くなるのは、2.25Cr-1Mo鋼と比べてCr含有量が多いために焼入性が良いからである。

【0013】さらに調査した結果、溶接前後の熱処理を施さずに溶接した場合に母材の溶接熱影響部の最高硬さが340を超えるような鋼は、高温溶接割れの防止と溶接熱影響部の靱性の向上のために、溶接する際には溶接前後の熱処理を施す必要があり、340以下の鋼には、溶接前後の熱処理を省略しても十分な耐高温溶接割れ性と溶接熱影響部の靱性を備えることがわかった。したがって、従来から、2.25Cr-1Mo鋼は、溶接前後の熱処理が不要で、9～12%程度Crを含有するフェライト系耐熱鋼は、溶接前後の熱処理が必要であったのである。

【0014】そこで、溶接前後の熱処理を施さずに溶接した母材の溶接熱影響部の最高硬さを340以下にする鋼の化学組成について種々検討したところ、鋼中のC、N、PおよびSの含有量が溶接熱影響部の最高硬さに大きく影響を及ぼすことがわかった。

【0015】図1は、9%Cr-1.5%W-Nb、V

—残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼を基本組成とし、CおよびNの含有量を種々変化させた鋼に対して、溶接前後の熱処理を施さずに溶接した場合の溶接熱影響部（後述の再現熱サイクル法によって作製）の最高硬さを示す図である。溶接前後の熱処理を施さずに溶接した場合の溶接熱影響部の最高硬さをビッカース硬度Hv（1kgf荷重）で340以下にするためには、CおよびNの含有量については、Cの含有量を0.005～0.035%、Nの含有量を0.005～0.05%、かつC%+0.5×N%を0.045%以下にする必要があることが明らかとなった。

【0016】また、鋼中に不可避的に含まれるPおよびSは、溶接金属および溶接熱影響部の粒界に偏析し、高温溶接割れを発生させたり、溶接熱影響部の靱性を低下させるので、Pの含有量を0.05%以下、Sの含有量を0.01%以下に制限する必要があることも明らかとなった。

【0017】このように、鋼中に含まれるC、N、PおよびSの含有量を規定することにより、溶接前後の熱処理を省略しても、耐高温溶接割れ性と溶接熱影響部の靱性を向上させ得ることがわかった。

【0018】ところが、CおよびN含有量を低減すると母材の強度が低下し、クリープ破断強度が下がる。しかし、固溶強化作用を持つWとMoを合計で0.5%以上含有させ、さらに、炭窒化物を形成するNbとVをそれぞれ0.01%以上、0.05%以上含有させることにより、耐高温溶接割れ性と溶接熱影響部の靱性に何等影響を及ぼすことなく、クリープ破断強度を高めることができることが明らかとなった。

【0019】また、火力発電プラントなどでの600℃を超え650℃程度の高温環境下で使用に十分耐え得る耐酸化性と耐食性を持たせるには、耐酸化性と耐食性を向上させる元素であるCrを8%以上含有させるだけでは不十分であることが明らかとなった。そこで、耐酸化性と耐食性の向上のために化学組成を検討した結果、Ca、Y、Hf、LaおよびCeの中の1種以上を含有させることが有効であることがわかった。

【0020】図2は、9%Cr-1.5%W-Nb、V—残部Feの鋼を基本組成として、Ca、Y、Hf、La、Ceのうちの1種以上の元素を様々な量で含有させた鋼を対象として、空気と10%H₂Oの混合ガス中で650℃で200時間保持した後の酸化増量を調べた結果を示している。酸化増量が少ないほど耐酸化性と耐食性に優れている。図2から、650℃での使用環境下における十分な耐酸化性と耐食性の指数値である酸化増量（10g/m²）を下回するためには、Ca、Y、Hf、La、Ceのうちから1種以上を合計で0.005%以上含有させる必要があることがわかった。Caなどが耐酸化性と耐食性を向上させるのは、フェライト系耐熱鋼の表面に生成するCr系酸化物の表面保護作用を高

めるからだと考えられる。

【0021】図3は、9%Cr-1.5%Mo-Nb、V-残部Feの鋼を基本組成として、Ca、Y、Hf、La、Ceのうちの1種以上の元素を様々な量で含有させた鋼に対して上記と同じ試験を行って求めた酸化増量を示す図である。9%Cr-1.5%W-Nb、V-残部Feの鋼と同様にCa、Y、Hf、La、Ceのうちから1種以上を合計で0.005%以上含有させれば、目標の耐酸化性と耐食性を備えることがわかった。さらに、TiおよびZrの1種以上を合計で0.01%以上含有させることにより、耐酸化性と耐食性がより一層向上することも明らかとなった。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明のフェライト系耐熱鋼（以下、本発明鋼と略すこともある。）の化学組成を説明する。

【0023】C：0.005～0.035%

Cは、本発明鋼の最も重要な元素の一つである。8～13%のCrを含有する鋼は、前述したように、焼入性が高すぎて、溶接熱影響部の硬化が著しい。その硬化の程度は、鋼中のCの含有量が高ければ高いほど著しい。C含有量が0.035%を超えると、溶接前後の熱処理を施さないままの溶接熱影響部の最高硬さがビッカース硬度Hv（1kgf荷重）で340を超えるので、高温溶接割れが発生するとともに、溶接熱影響部の靱性が悪化する。したがって、C含有量が0.03%を超えると、本発明の重要課題である溶接予熱処理と溶接後熱処理の省略が不可能となる。一方、C含有量が0.005%未満になると、クリープ破断強度が低くなる。したがって、本発明鋼のC含有量は、0.005～0.035%とした。

【0024】Si：0.01～0.8%

Siは、鋼の溶製時に脱酸剤として添加される元素であるとともに、耐酸化性と耐食性を改善する元素でもある。これらの効果を確実に発揮させるためには0.01%以上含有させる必要がある。一方、Si含有量が0.8%を超えると、溶接熱影響部の靱性が悪化する。したがって、Si含有量は、0.01～0.8%とした。望ましい範囲は0.05～0.6%である。

【0025】Mn：2%以下

Mnは、Siと同様に、鋼の溶製時に脱酸剤として添加される元素であるとともに、オーステナイト組織を安定化して溶接熱影響部の靱性を向上する元素である。しかし、2%を超えて含有させると、むしろ溶接熱影響部の靱性を低下させる。したがって、Mn含有量は2%以下とした。望ましい上限は1.5%である。

【0026】P：0.05%以下

Pは、鋼中に不可避免的に含まれる元素であって、溶接後の冷却時に粒界に偏析して耐高温溶接割れおよび溶接熱影響部の靱性を悪化させる。それを防止するためにPの

含有量を0.05%以下とした。望ましい上限は0.04%、さらに望ましい上限は0.035%である。

【0027】なお、P含有量は少なければ少ないほどよい。しかし、極低P化はコスト高となるので、経済性を考慮すると、実用的な下限は0.01%程度となる。

【0028】S：0.01%以下

Sは上記Pと同様に鋼中に不可避免的に含まれる元素であり、溶接後の冷却時に粒界に偏析して耐高温溶接割れ性および溶接熱影響部の靱性を悪化させる。それを防止するために含有量を0.01%以下とした。望ましい上限は0.005%、さらに望ましい上限は0.003%である。

【0029】なお、S含有量は少なければ少ないほどよい。しかし、極低S化はコスト高となるので、経済性を考慮すると、実用的な下限は0.0005%程度である。

【0030】Cr：8～13%

Crは、耐酸化性と耐食性を確保するための必須の元素である。Cr含有量が8%未満では耐酸化性と耐食性を確保することができない。一方、Cr含有量が13%を超えると溶接時の高温割れ感受性が高くなるので高温割れが生じやすくなるとともに、溶接熱影響部の靱性が悪化する。したがって、Cr含有量は8～13%とした。望ましい範囲は8.5～12.5%である。

【0031】Ni：0.1～2%

Niは、オーステナイト組織を安定化して母材自体の靱性を改善する元素であり、さらに後述する低融点Cu相の析出を抑制し熱間加工性を確保するために必要である。この効果を得るためには0.1%以上必要である。しかし、Ni含有量が2%を超えるとクリープ破断強度が低下する。したがって、Ni含有量は、0.1%～2%とした。望ましい範囲は0.1～1.5%である。

【0032】Nb：0.01～0.2%

Nbは、鋼中のCおよびNと結合して微細な炭窒化物として析出し、クリープ破断強度を向上させる元素である。この効果を確実に発揮させるためには0.01%以上必要である。しかし、Nb含有量が0.2%を超えると母材自体の靱性が悪化する。したがって、Nb含有量は0.01～0.2%とした。望ましい範囲は、0.01～0.15%である。

【0033】V：0.05～0.3%

Vは、Nbと同様に鋼中のCおよびNと結合して微細な炭窒化物として析出し、クリープ破断強度を向上させる元素である。この効果を確実に発揮させるためには、0.05%以上のVが必要である。しかし、V含有量が0.3%を超えると溶接熱影響部の靱性を悪化させるのに加え、クリープ破断強度を低下させる。したがって、V含有量は0.05～0.3%とした。望ましい範囲は0.05～0.25%である。

【0034】Cu：0.1～3%

Cuは、オーステナイト生成元素であり、母材自体の靱性を向上させる作用がある。また、同じくオーステナイト生成元素であるNiに比べて、 A_{C1} 変態温度を低下させる働きが小さいために高温短時間での焼戻しを可能とする。したがって、Cuを添加することによって鋼の製造コストを低減できる。また、Niに比べてクリープ破断強度を低下させることがない。これらの効果を確実に発揮させるためには0.1%以上、Cuを含有させる必要がある。しかし、3%を超えると、低融点のCu相が粒界に析出し熱間加工性が悪化する。したがって、Cu含有量の上限を3%とした。望ましい範囲は0.1~2%である。

【0035】B: 0.001~0.01%

Bは、微量で鋼の粒界の結合を強化する作用がある他、炭窒化物を安定化し、クリープ破断強度を向上させる元素である。この効果を確実に発揮させるためには、Bは0.001%以上必要である。しかし、B含有量が0.01%を超えると硼化物や多量の窒化物を形成し、溶接熱影響部の靱性および熱間加工性、さらにはクリープ破断強度を著しく低下させる。したがって、B含有量は0.001~0.01%とした。望ましい範囲は0.001~0.008%である。

【0036】Al: 0.003~0.2%

Alは、鋼の溶製時に脱酸剤として添加される元素であり、その効果を確実に発揮させるためには0.003%以上含有させる必要がある。一方、Al含有量が0.2%を超えると窒化物の析出によるクリープ破断強度の低下と溶接熱影響部の靱性の悪化を引き起こす。したがって、Al含有量は0.003~0.2%とした。望ましい範囲は0.003~0.15%、さらに望ましい範囲は0.005~0.12%である。

【0037】N: 0.005~0.05%

Nは、本発明鋼の最も重要な元素の一つである。8~13%のCrを含有する鋼は、前述したように、焼入性が高すぎて、溶接後の溶接熱影響部の硬化が著しい。その硬化の程度は、鋼中のNの含有量が高ければ高いほど著しい。N含有量が0.05%を超えると、溶接前後の熱処理を施さずに溶接した際の溶接熱影響部の最高硬さがビッカース硬度Hv(1kgf荷重)で340を超え、高温溶接割れが発生し、溶接熱影響部の靱性が悪化するので、本発明の重要課題である溶接予熱処理と溶接後熱処理の省略が不可能となる。一方、N含有量が0.005%未満になると、クリープ破断強度が低下してしまう。したがって、本発明鋼のN含有量は、0.005~0.05%とした。

【0038】WおよびMoのうちの1種以上の合計:

0.5~2.5

WとMoは、固溶強化元素として働くとともに、微細な炭化物の析出を促進し高温、長時間側のクリープ破断強度を向上させる元素である。WとMoの合計含有量が

0.5%未満ではクリープ破断強度を確保することができない。一方、WとMoの合計含有量が2.5%を超えると母材自体の靱性および熱間加工性が悪化する。WとMoは、必ずしも両方を添加する必要はなく、規定する含有量を満たすならば、いずれか一方のみを含有させてもよい。

【0039】C%+0.5×N%: 0.045%以下
CとNはそれぞれ上記した含有量が必要であるが、先に図1に基づいて説明したように耐高温溶接割れ性と溶接熱影響部の靱性を向上させるためには、C%+0.5×N%が0.045%を超えてはならない。

【0040】Ca、Y、Hf、La、Ce: 1種以上を合計で0.005~0.15%

Ca、Y、Hf、La、およびCeは本発明において重要な元素である。8~13%のCrを含有する鋼にCa、Y、Hf、LaまたはCeを添加すると、耐酸化性および耐食性が向上する。それらの効果を確実に発揮させるためにはCa、Y、Hf、La、Ceのうちの1種以上を合計で0.005%以上含有させる必要がある。一方、合計で0.15%を超えて含有させると、耐酸化性および耐食性を向上させる効果が飽和するばかりか、熱間加工性および母材自体の靱性を悪化させる。したがって、本発明鋼は、Ca、Y、Hf、La、Ceのうちの1種以上を合計で0.005~0.15%含有する。望ましい範囲は、0.01~0.10%であり、さらに望ましい範囲は0.01~0.08%である。

【0041】Ti、Zr: 1種以上を合計で0~0.2%

TiおよびZrは、含有させなくともよい元素であるが、含有させれば耐酸化性および耐食性を向上させる。したがって、より一層の耐酸化性および耐食性の改善を図る場合には、いずれか一方または両方を含有させる。その効果を得るためには、合計で0.01%以上含有させることが望ましい。しかし、含有量が合計で0.2%を超えると、粗大な炭窒化物を形成し、クリープ破断強度を低下させ、さらに焼入れ処理後の組織安定性を損なう。したがって、これらの元素を用いた場合の合計含有量の上限は、0.2%とする。望ましい範囲は、0.02~0.2%であり、さらに望ましい範囲は0.02~0.15%である。

【0042】本発明鋼は通常の方法によって容易に製造することができる。すなわち、まず溶製手段として転炉(LD)、電気炉(EF)、真空誘導溶解炉(VIM)などを用いて溶製し、次いで、AOD(Argon Oxygen Decarburization)、VAD(Vacuum Argon Decarburization)、VOD(Vacuum Oxygen Decarburization)、LF(Ladle Furnace)およびその他の真空脱ガスまたは粉体吹き込み装置(例えば、RH、DH)などの炉外設備を用いるプロセスを単独または併用して溶鋼を清浄化することができる。

【0043】清浄化後の溶鋼は、鋳型への鋳造または連続鋳造によってインゴットまたはスラブにした後、分塊圧延または熱延などの適宜な製造工程を通じて、例えば厚板、熱延鋼板、さらには冷延鋼板などの使用目的に適した最終製品形状に加工される。また、最終製品として管製品を得たい場合には、インゴットを分塊圧延するなどして得られたビレットを素材として傾斜ロール穿孔圧延機または熱間押出プレスによって継目無管に加工するか、または上記熱延鋼板などの板材を素材として溶接管に加工することができる。

【0044】このようにして加工された厚板、熱延鋼板、冷延鋼板および管製品は、圧延まま、またはその目

的に応じて各種最終熱処理を施して製品にすることができる。

【0045】

【実施例】表1および表2に示す化学組成の本発明鋼(1～33)と本発明で規定する化学組成から外れる表3に示す化学組成の比較鋼(A～L)を真空炉(高周波電気炉)を用いて溶解し、25kgのインゴットに鋳造した後、鍛造と熱間圧延を施して厚さ15mmの板材に加工した。

【0046】

【表1】

1 夢

区 鋼		化 学 組 成															(単位は重量%, 残留はF e 及び不可溶的不純物)					
分	No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Nb	V	Cu	B	Al	N	C-0.5N	Ca, 希土類元素	Ca-希土 + 類元素	Ti	Zr	Ti-Zr
	1	0.007	0.22	1.05	0.035	0.0012	10.46	0.18	—	2.60	0.13	0.25	0.03	0.002	0.008	0.007	0.005	0.025Ca	0.025	—	—	—
	2	0.011	0.34	0.95	0.012	0.0081	9.25	0.35	—	0.65	0.02	0.11	0.87	0.008	0.184	0.046	0.0340	0.008La	0.006	—	—	—
	3	0.016	0.77	0.86	0.021	0.0054	11.41	1.52	—	1.88	0.15	0.28	1.67	0.003	0.112	0.019	0.0255	0.087Ce	0.087	—	—	—
本	4	0.020	0.08	0.11	0.026	0.0077	9.00	0.57	—	0.74	0.08	0.06	0.07	0.002	0.007	0.028	0.0340	0.141Y	0.141	—	—	—
	5	0.015	0.03	1.95	0.047	0.0007	12.79	0.28	—	2.44	0.07	0.08	0.17	0.006	0.059	0.014	0.0220	0.048Hf	0.048	—	—	—
発	6	0.028	0.55	0.04	0.016	0.0014	11.13	1.94	—	1.91	0.05	0.18	2.65	0.009	0.102	0.006	0.0310	0.004Ca+0.310La	0.014	—	—	—
	7	0.022	0.32	0.77	0.024	0.0016	10.11	0.12	—	1.39	0.19	0.27	0.48	0.003	0.023	0.014	0.0290	0.014La+0.021Ce	0.035	—	—	—
	8	0.014	0.61	0.65	0.021	0.0005	9.45	0.33	—	0.88	0.04	0.21	0.55	0.004	0.002	0.010	0.0190	0.008Ca+0.033Y +0.050La	0.091	—	—	—
明	9	0.006	0.33	0.48	0.026	0.0003	8.16	0.45	—	1.25	0.03	0.15	0.89	0.004	0.089	0.041	0.0265	0.032Ce	0.032	0.04	—	0.04
	10	0.008	0.34	0.09	0.035	0.0078	8.79	0.37	—	0.84	0.03	0.08	0.48	0.006	0.167	0.030	0.0230	0.007Ca	0.007	—	0.16	0.16
	11	0.019	0.78	1.25	0.011	0.0054	11.45	0.33	—	1.52	0.06	0.06	0.88	0.009	0.051	0.024	0.0310	0.024La+0.011Ce	0.035	0.09	0.10	0.19
鋼	12	0.008	0.55	1.44	0.026	0.0030	10.77	0.38	—	2.77	0.08	0.08	1.02	0.003	0.010	0.007	0.0115	0.048Ca+0.089Y	0.137	0.15	—	0.15
	13	0.030	0.20	0.76	0.019	0.0031	10.54	0.21	—	1.43	0.07	0.14	1.38	0.001	0.025	0.023	0.0415	0.024Hf+0.0255Ca	0.049	0.05	0.09	0.14
	14	0.024	0.45	0.29	0.007	0.0034	8.67	0.79	—	0.54	0.04	0.12	1.11	0.004	0.039	0.021	0.0345	0.007Y+0.015Hf	0.022	0.02	0.05	0.07
	15	0.016	0.11	0.44	0.018	0.0015	9.26	0.58	—	1.53	0.02	0.17	2.77	0.008	0.134	0.007	0.0195	0.051Ca+0.039La -0.038Ce+0.012Y	0.110	—	0.09	0.09

【0047】

【表 2】

表 2

化学組成																						(単位は重量%、残部はFe及び不可避的不純物)			
区	分	No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Nb	V	Cu	B	Al	N	C-0.5N	Ca, Y, Hf, La, Ce の合計	Ti	Zr	Ti, Zr 合計			
本	16	0.017	0.32	0.35	0.025	0.0072	9.26	0.28	2.20	—	0.03	0.07	0.15	0.008	0.005	0.021	0.0275	0.034Ca	0.034	—	—	—			
	17	0.021	0.30	0.25	0.042	0.0011	10.15	0.75	0.85	—	0.12	0.21	0.66	0.002	0.084	0.015	0.0285	0.012La	0.012	—	—	—			
	18	0.019	0.47	0.56	0.021	0.0044	10.01	0.62	0.86	—	0.05	0.11	0.86	0.003	0.053	0.025	0.0315	0.006Ce	0.006	—	—	—			
	19	0.008	0.58	1.11	0.016	0.0032	10.20	0.87	1.74	—	0.07	0.06	0.45	0.005	0.045	0.048	0.0320	0.088Hf	0.089	—	—	—			
	20	0.029	0.13	1.91	0.027	0.0017	9.29	0.68	0.64	—	0.08	0.09	0.37	0.004	0.089	0.028	0.0430	0.178Y	0.178	—	—	—			
発	21	0.015	0.05	0.04	0.036	0.0014	8.13	1.44	0.91	—	0.11	0.18	1.25	0.005	0.172	0.020	0.0250	0.034Y+0.020La	0.054	—	—	—			
	22	0.011	0.22	0.67	0.022	0.0024	10.54	0.32	1.59	—	0.02	0.08	0.49	0.005	0.123	0.007	0.0145	0.004La+0.006Ce	0.010	—	—	—			
	23	0.012	0.61	0.65	0.021	0.0005	9.45	0.33	0.98	—	0.05	0.07	0.55	0.006	0.013	0.015	0.0195	0.028Ca+0.013Y +0.044La	0.085	—	—	—			
明	24	0.021	0.33	0.48	0.026	0.0003	8.16	0.45	0.75	—	0.13	0.27	0.49	0.003	0.069	0.019	0.0305	0.021Ce	0.021	0.17	—	0.17			
	25	0.015	0.34	0.09	0.035	0.0078	8.79	0.37	0.94	—	0.08	0.15	1.08	0.002	0.027	0.042	0.0360	0.158Ca	0.158	—	0.12	0.12			
鋼	26	0.012	0.78	1.25	0.011	0.0054	12.45	0.33	2.41	—	0.03	0.11	2.88	0.003	0.151	0.026	0.0250	0.004La+0.004Ce	0.008	0.02	0.04	0.06			
	27	0.015	0.55	1.44	0.026	0.0039	10.77	0.38	0.74	—	0.14	0.26	0.13	0.009	0.038	0.014	0.0220	0.028Ca+0.054Ce	0.082	—	0.11	0.11			
	28	0.016	0.20	0.76	0.019	0.0031	10.54	0.21	1.13	—	0.11	0.13	0.88	0.004	0.069	0.008	0.0200	0.011Ca+0.031La	0.042	0.16	—	0.16			
	29	0.028	0.45	0.20	0.007	0.0034	8.67	0.79	0.78	—	0.06	0.14	0.31	0.003	0.070	0.025	0.0405	0.087Y+0.035Hf	0.122	0.07	0.10	0.17			
	30	0.007	0.11	0.44	0.018	0.018	0.0015	9.26	0.58	0.53	—	0.03	0.08	1.12	0.005	0.034	0.035	0.0245	0.011Ca+0.011La +0.032Ce+0.027Y	0.081	0.02	—	0.02		
	31	0.010	0.51	0.51	0.017	0.0010	9.15	0.35	1.10	1.00	0.13	0.12	0.44	0.003	0.030	0.012	0.0160	0.021Y	0.021	—	0.07	0.07			
	32	0.015	0.32	0.66	0.021	0.0013	9.32	0.51	0.50	0.80	0.10	0.15	0.47	0.005	0.024	0.015	0.0225	0.015Ce	0.015	—	—	—			
	33	0.012	0.16	0.87	0.018	0.0009	9.11	0.42	0.70	1.50	0.07	0.08	0.51	0.004	0.018	0.020	0.0220	0.034Ce	0.034	0.02	0.03	0.05			

【0048】

【表3】

表 3

区 分		化 学 組 成														(単位は重量%, 残部はFe及び不可避の不純物)						
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Yb	V	Cu	B	Al	N	C+0.5N	Ca, 希土類元素	Ca, 希土類元素	Ti	Zr	Ti+Zr
比 較 鋼	A	0.102*	0.34	0.57	0.031	0.0039	2.17*	—	0.96	—	—*	—*	—*	—*	0.015	0.014	0.1090*	—	*	—	—	—
	B	0.110*	0.42	0.34	0.014	0.0031	8.34	0.08*	0.95	—	0.06	0.20	—*	—*	0.024	0.051*	0.1355*	—	*	—	—	—
	C	0.120*	0.07	0.62	0.014	0.0012	10.95	0.32	—	1.94	0.06	0.18	0.84	0.003	0.007	0.059*	0.1495*	0.021Ca+0.008La	0.029	—	—	—
	D	0.002*	0.31	0.83	0.015	0.0019	9.23	0.35	—	1.24	0.04	0.12	0.89	0.005	0.047	0.024	0.0140	0.035Ce	0.035	—	0.04	0.04
	E	0.021	0.45	0.85	0.022	0.0038	10.24	0.55	—	0.28*	0.07	0.15	0.67	0.004	0.020	0.031	0.0365	0.024Y	0.024	—	—	—
鋼	F	0.015	<.01*	0.58	0.035	0.0024	11.58	0.30	—	3.04*	0.08	0.25	0.78	0.004	0.011	0.025	0.0275	0.014Ce	0.014	—	—	—
	G	0.024	0.42	0.25	0.015	0.0014	8.87	0.79	—	1.87	0.05	0.17	0.49	0.007	0.029	0.025	0.0365	0.001Ce	*0.001*	0.03	—	0.03
	H	0.018	0.30	1.78	0.089*	0.0018	9.24	0.20	—	0.97	0.02	0.25	0.13	0.005	0.009	0.024	0.0300	0.014La	0.014	—	—	—
	I	0.023	0.15	1.44	0.025	0.024C*	8.97	0.15	—	1.77	0.15	0.07	1.23	0.004	0.054	0.030	0.0360	0.008La	0.008	—	—	—
	J	0.014	0.35	0.65	0.017	0.0027	12.48	0.41	—	0.65	<.01*	0.01*	0.77	0.002	0.019	0.010	0.0190	0.078Y	0.078	—	—	—
鋼	K	0.030	0.45	0.52	0.028	0.0069	9.24	0.12	—	1.21	0.06	0.12	0.66	0.004	0.177	0.075*	0.0675*	0.031Ca+0.017La	0.048	0.05	0.03	0.08
	L	0.025	0.65	0.35	0.034	0.0026	12.66	2.34*	—	1.24	0.06	0.17	0.08	0.008	0.087	0.012	0.0310	0.024Hf	0.024	—	—	—

*は本発明で規定する組成範囲から外れていることを示す。

*は本発明で規定する組成範囲から外れていることを示す。

【0049】なお、表3中の比較鋼Aは、いわゆる2.25Cr-1Mo鋼であり、比較鋼C、D、E、F、HおよびKは、9~12%のCrを含有する鋼である。

【0050】得られた各板材を1020℃で1時間保持した後、水冷する焼入れ処理を施し、760℃で1時間保持した後空冷する焼戻し処理を施した。ただし、比較鋼Aについては、通常行われている、焼ならし(101

0℃×1時間)+焼戻し(760℃×5時間)を施した。

【0051】耐酸化性および耐食性の評価は、酸化試験前後の剥離スケールを含めた重量変化(g/m²)で行った。酸化試験片は、熱処理後の板材から圧延方向と平行に厚さ2mm、幅20mm、長さ25mmに切り出して作製した。酸化試験は、実際の使用環境雰囲気の一つ

であるLNG燃焼排ガス成分に含まれる10%程度の水分が及ぼす酸化と腐食の影響を考慮し、空気に10%の水分を含むガスを試験雰囲気として650℃で200時間保持する条件で実施した。

【0052】クリープ破断強度は、熱処理後の板材を圧延方向と平行に直径6mm、標準距離30mmに切り出したクリープ破断試験片を用いて、650℃で8kgf/mm²の条件にてクリープ破断試験を行って得られたクリープ破断時間によって評価した。

【0053】溶接予熱処理の省略可否判断は、斜めY字拘束溶接割れ試験により求めた割れ率(%)を用いて決定した。すなわち、前記熱処理後の各板材からその圧延方向と平行に、厚さ10mm、幅150mm、長さ200mmの試験片を切り出し、斜めY字に加工した。これらの試験片をTIG溶接法により溶接を施し、割れ率(%)を測定した。なお、割れ率(%)はJIS Z3158に準じて求めた。割れ率(%)が20%以下を溶接予熱処理省略が可能であると判断した。

【0054】一方、溶接後熱処理の省略可否判断は、次に述べる再現熱サイクル試験を行って形成させた試験片の最高硬さ(ビッカース硬度Hv(1kgf荷重))と

試験温度0℃でのシャルピー衝撃試験により求めた衝撃値により決定した。

【0055】前記熱処理後の各板材からその圧延方向と垂直に、厚さ8mm、幅12mm、長さ80mmの試験片を切り出し、図4に示すヒートパターンで高周波加熱して試験片全体を熱影響部とした。その後、試験片から衝撃試験片および硬度測定用試験片を切り出して試験を行った。再現熱サイクル試験を行って形成させた試験片の最高硬さと実際に溶接を施した際の溶接熱影響部の最高硬さは、同程度の硬さである。なお衝撃試験片は、JIS-Z2202に規定されている4号試験片であって幅のみを5mmにした2mmVノッチのサブサイズ試験片とし、熱影響部の中央がVノッチ部に位置するように作製した。

【0056】熱影響部の最高硬さが340以下でかつ、衝撃値が50J/cm²以上である場合を溶接後熱処理の省略が可能と判定した。

【0057】これらの結果を表4、5および6に示した。

【0058】

【表4】

表 4

区分	鋼No	酸化増量 (g/m ²) 650℃×200hr 空気+10%H ₂ O中	クリープ破断時間 (hr) 650℃×8kgf/mm ²	溶接部の特性			
				割れ率 (%)	最高硬さ Hv(1kg)	0℃衝撃 値(J/cm ²)	溶接予熱・後 熱省略可否
本発明鋼	1	8.5	1870	0	284	115	可
	2	7.4	1160	5	335	75	可
	3	2.2	1298	0	324	82	可
	4	0.7	1280	0	330	82	可
	5	3.8	2131	0	318	95	可
	6	1.2	1576	0	326	95	可
	7	5.6	1324	0	322	96	可
	8	0.5	1129	0	310	102	可
	9	7.9	1441	0	329	88	可
	10	8.4	1038	0	332	83	可
	11	4.6	1487	0	318	79	可
	12	6.2	1960	0	292	90	可
	13	2.4	1341	5	336	72	可
	14	0.5	1125	0	328	78	可
	15	1.5	1358	0	308	86	可

【0059】

【表5】

表 5

区分	鋼 No	酸化増量 (g/m ²) 650℃×200hr 空気+10%H ₂ O中	クリープ破断時間 (hr) 650℃×8kgf/mm ²	溶接部の特性			
				割れ率 (%)	最高硬さ Hv(1kg)	0℃衝撃 値(J/cm ²)	溶接予熱・後 熱省略可否
本	16	2.1	2145	0	321	79	可
	17	7.5	1341	0	320	85	可
	18	9.2	1125	0	331	85	可
	19	1.0	1879	5	325	80	可
	20	0.5	1159	0	334	85	可
充	21	2.3	1327	0	326	78	可
	22	6.6	1726	0	297	92	可
	23	0.5	1129	0	310	95	可
	24	2.9	1240	0	325	80	可
	25	0.5	1159	5	336	72	可
鋼	26	5.8	1954	0	318	82	可
	27	1.0	1260	0	315	88	可
	28	1.7	1354	0	306	103	可
	29	0.6	1179	5	337	80	可
	30	1.5	1039	0	312	88	可
	31	8.4	1740	0	314	87	可
	32	8.2	1820	0	319	85	可
	33	4.3	1843	0	323	82	可

【0060】

【表6】

表 6

区 分	鋼 No	酸化増量 (g/m^2) 650℃×200hr 空気+10% H_2O 中	クリープ破断時間 (hr) 650℃×8kgf/ mm^2	溶接部の特性			
				割れ率 (%)	最高硬さ Hv(1kg)	0℃衝撃 値(J/cm^2)	溶接予熱・後 熱省略可否
比	A	>150	245	5	338	89	可
	B	27.2	5080	100	425	15	不可
	C	8.8	18540	100	478	13	不可
	D	6.5	52	0	316	108	可
	E	6.1	329	10	337	78	可
較	F	5.8	2840	70	330	16	不可
	G	32.1	1654	0	330	77	可
	H	7.4	987	60	328	16	不可
	I	9.7	850	80	333	8	不可
	J	1.3	508	0	311	85	可
鋼	K	5.8	1650	100	378	20	不可
	L	0.8	722	0	327	88	可

【0061】表4および5から明らかなように、本発明鋼(1~33)は、いずれも酸化増量が $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下と小さく、9~12%Crを含有する従来の鋼である比較鋼C、D、E、F、H、K鋼と同等の耐酸化性と耐食性を備えている。

【0062】またクリープ破断時間は1000時間以上であり、比較鋼Aである2.25Cr-1Mo鋼を遥かに凌いでいる。

【0063】一方、本発明鋼(1~33)の割れ率は、斜めY字拘束溶接割れ試験においてはいずれも10%以下であり、溶接予熱処理の省略が可能であることがわかった。さらに再現熱サイクル試験によって形成させた溶接熱影響部相当の試験片の最高硬さは340以下で、衝撃値も $50\text{J}/\text{cm}^2$ 以上であり、溶接後熱処理の省略も可能であることがわかった。

【0064】これに対し、比較鋼Aは、C含有量が0.102%と多いものの、Cr含有量が少なく、焼入性が低いため、熱影響部の最高硬さが340以下で衝撃値も $50\text{J}/\text{cm}^2$ 以上であるので溶接予熱処理および溶接後熱処理の省略は可能である。しかし、Cr含有量が少ないため、酸化試験では酸化増量が $150\text{g}/\text{m}^2$ 以上であり、650℃での使用は不可能である。また、Nb、V、Bを含有しないためにクリープ破断時間が245時間と短くクリープ破断強度が劣っている。

【0065】また、比較鋼Bは、クリープ破断時間が5080時間であり、クリープ破断強度には優れるものの、C含有量が0.110%と高いために斜めY字拘束

溶接割れ試験の割れ率が100%であり、また溶接熱影響部の最高硬さが425と高く、かつ衝撃値が $15\text{J}/\text{cm}^2$ と低いために溶接予熱処理および溶接後熱処理の省略は不可能であった。また、Ca、Y、Hf、La、Ceを含有していないので、耐酸化性と耐食性に劣っていた。

【0066】比較鋼Cは、クリープ破断時間が18540時間であり、クリープ破断強度には優れるものの、C含有量が0.120%と高いために斜めY字拘束溶接割れ試験の割れ率が100%であり、また熱影響部の最高硬さが478と高く、かつ衝撃値が $13\text{J}/\text{cm}^2$ と低いために溶接予熱処理および溶接後熱処理の省略は不可能であった。

【0067】比較鋼Dは、割れ率0%、溶接熱影響部の最高硬さが316、衝撃値が $108\text{J}/\text{cm}^2$ で、溶接予熱処理および溶接後熱処理の省略は可能であったが、C含有量が0.002%と少な過ぎるためにクリープ破断時間が52時間と極めて短い。比較鋼E、JおよびLもクリープ破断時間が短い。

【0068】比較鋼F、HおよびIは、CおよびN含有量が本発明で規定する範囲内であるものの、それぞれW、P、Sの含有量が本発明で規定する上限値を超えているために、割れ率がそれぞれ70%、60%、80%と高く、溶接熱影響部の衝撃値がそれぞれ、 $16\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $16\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $8\text{J}/\text{cm}^2$ と低い。これらの鋼では、溶接予熱処理および溶接後熱処理の省略が不可能である。

【0069】比較鋼Kは、N含有量が0.075%と高いために割れ率が100%で、溶接熱影響部の最高硬さが378で衝撃値が20J/cm²と低いために溶接予熱処理および溶接後熱処理の省略が不可能である。

【0070】比較鋼Gは、Ca、Y、Hf、La、Ceの合計含有量が0.001%と低いため、酸化増量が32.1g/m²と高く、耐酸化性および耐食性に劣っていた。

【0071】

【発明の効果】本発明フェライト系耐熱鋼は、溶接前後の熱処理を省略しても2.25Cr-1Mo鋼と同等以上の耐高温溶接割れ性と溶接熱影響部の靱性を備え、2.25Cr-1Mo鋼を凌ぐ650℃でのクリープ破断強度を備え、さらに9~12%Cr含有鋼と同等以上の650℃までの耐酸化性と耐食性を兼ね備えている。したがって、火力発電、化学プラントなどの既存プラントおよび燃料電池など新型発電にガスタービン付帯し

たコンバインド発電設備の燃焼排ガス出側のディフューザー、ダクトおよびそれらに付随する設備などの構造材料として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

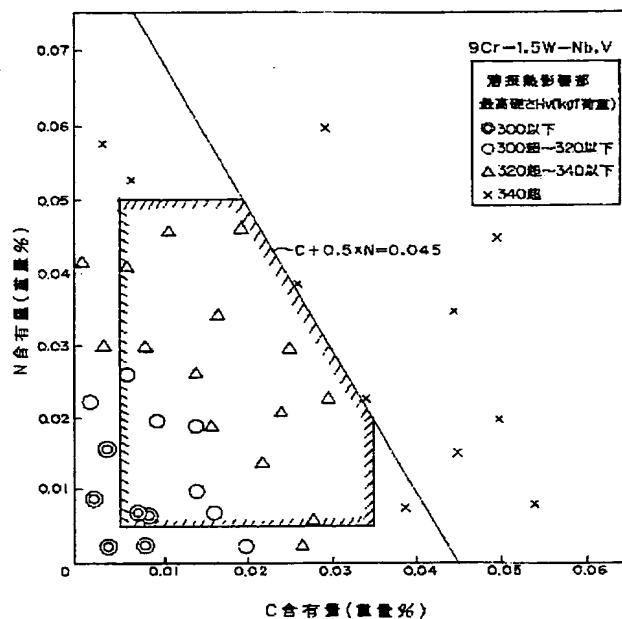
【図1】再現熱サイクル試験により得られた熱影響部の最高硬さとCおよびN含有量の関係を示す図である。

【図2】650℃の空気+10%H₂O 模擬ガス雰囲気における9%Cr-1.5%W-Nb、V-残部Feの鋼の酸化増量とCa、希土類元素含有量の関係を示す図である。

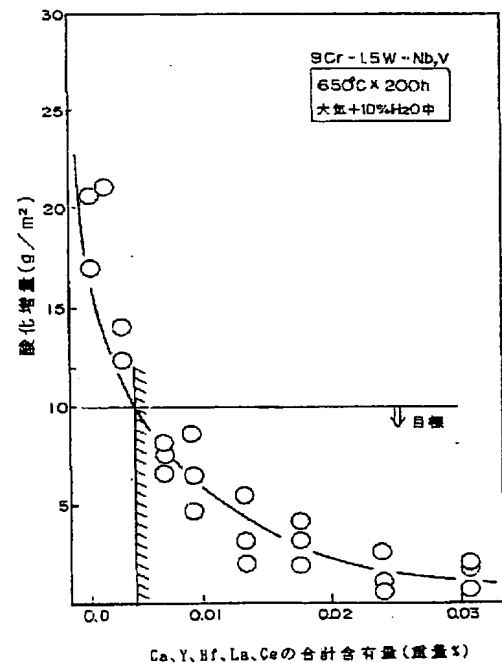
【図3】650℃の空気+10%H₂O 模擬ガス雰囲気における9%Cr-1.5%Mo-Nb、V-残部Feの鋼の酸化増量とCa、希土類元素含有量の関係を示す図である。

【図4】再現熱サイクル試験ヒートパターンを示す図である。

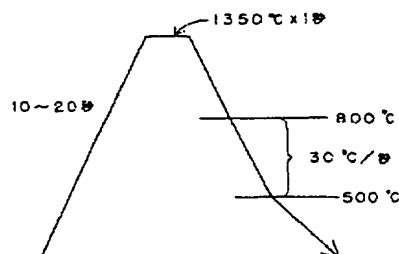
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

